METHOD FOR TRIOXAN ISOLATION

Publication number: WO9905137

Publication date:

1999-02-04

Inventor:

FREYHOF REINHARD (DE); BITTERLICH STEFAN

(DE); VANDENMERSCH HUGUES (DE)

Applicant:

BASF AG (DE); FREYHOF REINHARD (DE);

BITTERLICH STEFAN (DE); VANDENMERSCH

HUGUES (DE)

Classification:

- international:

B01D61/36; C07D323/06; B01D61/36; C07D323/00;

(IPC1-7): C07D323/06

- european:

B01D61/36; C07D323/06

Application number: WO1998EP04094 19980702 Priority number(s): DE19971032291 19970726

Also published as:

國

EP1001954 (A1) US6200429 (B1)

EP1001954 (A0)

DE19732291 (A1)

Cited documents:

EP0596381 US5061349

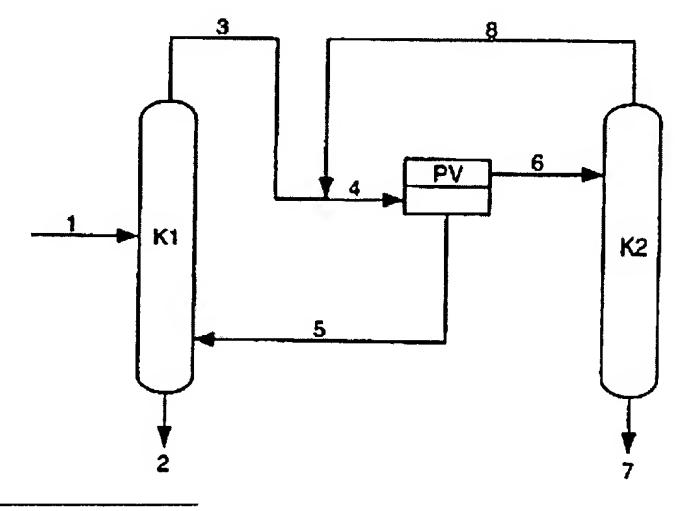
XP002083063

JP7033762

Report a data error here

Abstract of WO9905137

The invention relates to a method for trioxan isolation from an aqueous mixture basically consisting of trioxan, water and formaldehyde. The method is characterized in that trioxan is withdrawn from the mixture by pervaporation and in that the trioxan enriched mixture (permeate) is separated by trioxan rectification and an azeotropic mixture of trioxan, water and formaldehyde.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 323/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/05137

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

4. Februar 1999 (04.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/04094

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Juli 1998 (02.07.98)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,

IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

197 32 291.3

26. Juli 1997 (26.07.97)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen . (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FREYHOF, Reinhard [DE/DE]; Heßheimer Strasse 123, D-67227 Frankenthal (DE). BITTERLICH, Stefan [DE/DE]; Von-Goethe-Strasse 26b, D-67246 Dirmstein (DE). VANDENMERSCH, Hugues [FR/DE]; Blumenweg 6, D-67157 Wachenheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: METHOD FOR TRIOXAN ISOLATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON TRIOXAN

(57) Abstract

The invention relates to a method for trioxan isolation from an aqueous mixture basically consisting of trioxan, water and formaldehyde. The method is characterized in that trioxan is withdrawn from the mixture by pervaporation and in that the trioxan enriched mixture (permeate) is separated by trioxan rectification and an azeotropic mixture of trioxan, water and formaldehyde.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

,

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Słowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TĐ	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/05137 PCT/EP98/04094

Verfahren zur Abtrennung von Trioxan

Beschreibung

5

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, welches im wesentlichen aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser besteht.

- 10 Bei der Herstellung von Trioxan entsteht ein azeotropes Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht. Aus diesem Gemisch wird Trioxan extraktiv mit Hilfe eines Schleppmittels, wie z.B. chlorhaltige Schleppmittel wie Methylen-chlorid oder Benzol abgetrennt. Weitere Bestandteile des Gemi-
- 15 sches in untergeordneten Mengen sind in der Regel Ameisensäure, Methylal und Dimethoxydimethylester. In einer nachfolgenden Destillation wird das Schleppmittel zurückgewonnen und der Extraktivdestillation wieder zugeführt. Bei diesem Verfahren müssen große Mengen Schleppmittel eingesetzt und mit hohem Energie-
- 20 aufwand zurückgewonnen werden. Zwangsweise anfallende Emissionen müssen aufwendig entsorgt werden, da Methylenchlorid und Benzol als gefährliche Schadstoffe eingestuft sind.

Aus der EP-A 596 381 ist ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan 25 bekannt, welches Wasser durch Pervaporation aus dem azeotropen Gemisch entfernt.

Das Verfahren der EP-A 596 381 sei anhand der Abbildung 1 im folgenden kurz erläutert:

30

- Einem wäßrigen Gemisch (Leitung 1) bestehend aus 65 Gew.-% Trioxan, 27,5 Gew.-% Wasser und 7,5 Gew.-% Formaldehyd wird in einer
 Pervaporationseinheit 2, die eine Membran 3 aus Polyvinylalkohol
 der Firma Sulzer Chemtech GmbH-Membrantechnik, D-66540 Neun-
- 35 kirchen/Saar enthält, Wasser (Leitung 4) entzogen. Die Trennung erfolgt bei 90°C. Der Druck auf der Retentatseite 5 beträgt 1 bar, auf der Permeatseite 6 50 mbar. Man erhält als Permeat Wasser und als Retentat ein Gemisch aus 84 Gew.-% Trioxan, 10 Gew.-% Formaldehyd und 6 Gew.-% Wasser (Leitung 7). Das Retentat wird in
- 40 einer Rektifikationskolonne 8 unter Normaldruck in reines Trioxan (Sumpfprodukt, Leitung 9) und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (Kopfprodukt, Leitung 10) zerlegt.

Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß es keine vollständige Trioxanaufarbeitung bietet. Eine Rückführung des Kolonnenstroms 10, beispielsweise vor die Pervaporation, wäre nicht sinnvoll, da sich Formaldehyd anreichern würde.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus diesem azeotropen Gemisch bereit zu stellen, welches eine möglichst vollständige Gewinnung des Trioxans bietet.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu ent-20 nehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Vorteile einer weitgehend quantitativen Aufarbeitung des Reaktoraustrages mit einer möglichst vollständigen Rückgewinnung des Trioxans und Formaldehyds. Es sind darüber hinaus keine weiteren Einsatzstoffe erforderlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand der Abbildung 2 erläutert.

Der Strom 1 stellt den Reaktoraustrag dar, der bei der Herstellung von Trioxan entsteht. Dieser besteht in der Regel im wesentlichen aus 35 bis 45 Gew.-% Trioxan, 35 bis 45 Gew.-% Wasser und 15 bis 30 Gew.-% Formaldehyd. Strom 1 wird in eine 1. Rektifikationskolonne K1 geleitet, in welcher eine Auftrennung in 2 Fraktionen erfolgt, wobei Strom 2 ein Gemisch aus Wasser und Formaldehyd und Strom 3 das azeotrope Gemisch enthält.

Bevorzugt erfolgt die Destillation in einer Rektifikationsko-40 lonne K1, welche bis zu 60 Böden aufweisen kann. In der Regel erfolgt die Destillation unter Normaldruck.

Der Strom 2 wird anschließend in die Formaldehydaufkonzentrierung zurückgeführt. Das azeotrope Gemisch (Strom 3) wird in eine Per45 vaporationseinheit (PV) überführt, die geeignete Membranen zur organophilen Pervaporation enthält. Bei den verwendeten Membranen handelt es sich üblicherweise um porenfreie Polymermembranen, in

denen sich die permeierende Komponente löst und durch die Membran hindurch diffundiert.

Als geeignete Membranen seien beispielsweise solche aus Polydi5 methylsiloxan und Polyetheramidblockcopolymeren genannt. Die Polydimethylsiloxanmembran enthält vorzugsweise einen hydrophoben
Zeolithen. Die Dicke der Membran beträgt vorzugsweise von 5 bis
200 µm, bevorzugt von 50 bis 150 µm. Derartige Membranen sind
unter dem Handelsnamen Pervap® 1070 der Firma Sulzer Chemtech
10 GmbH-Membrantechnik und PEBA 40 der Firma GSE (Gesellschaft für
Spezialfolienentwicklung) im Handel erhältlich.

Vorzugsweise erfolgt die Pervaporation bei Temperaturen von 70 bis 120°C, vorzugsweise von 80 bis 90°C und einem Druck von 1 bis 3, vorzugsweise von 1 bis 1,5 bar auf der Retentatseite und 10 bis 150 mbar, vorzugsweise von 10 bis 20 mbar auf der Permeatseite.

Der an Trioxan verarmte Strom 5 (Retentat) wird in die erste De20 stillationskolonne K1 zurückgeführt, während der mit Trioxan angereicherte Strom 6 (Permeat) in eine zweite Destillationskolonne K2 geführt wird, in welcher anschließend eine Rektifikation
erfolgt. Hierbei erhält man eine Trioxanfraktion (Strom 7) und
ein azeotropes Gemisch aus den vorstehend genannten Bestandteilen
25 (Strom 8). Dieses Gemisch wird wiederum vor die Pervaporationseinheit zurückgeführt (Strom 4). Die Trioxanfraktion ist das
Produkt und (Strom 7) wird in einen Reaktor geleitet, in welchem
aus Trioxan Polyoxymethylene hergestellt werden.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind keine zusätzlichen Komponenten erforderlich. Der Austrag aus dem Reaktor wird weitestgehend quantitativ zur (Rück)gewinnung der Einsatzstoffe Formaldehyd und Trioxan aufgearbeitet.

35 Beispiel

(g

Ein wäßriges Gemisch (Strom 1) bestehend aus 40 Gew.-% Trioxan, 40 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-% Formaldehyd wurde in einer ersten Destillationskolonne (K1, 25 Stufen) unter Normaldruck in ein 40 Wasser/Formaldehyd Strom (Strom 2) und in ein azeotropes Gemisch (Strom 3) getrennt.

Strom 3 wurde in die Pervaporationseinheit geleitet, welche eine Membran aus Polydimethylsiloxan mit einem hydrophoben Zeolithen 45 enthielt. Die Gesamtdicke betrug 200 µm, die Stützschicht bestand aus Polyacrylnitril. Die Dicke der Trennschicht betrug 15-20 µm. (Membran Pervap® 1070 der Firma Sulzer Chemtech GmbH-Membran-

technik). Die Trennung erfolgte bei 80°C. Der Druck auf der Retentatseite (5) betrug 1 bar, auf der Permeatseite (6) 10 mbar. Das mit Trioxan angereicherte Gemisch (Strom 6) trennte man in einer zweiten Destillationskolonne (K2 40 Stufen) unter Normaldruck in Trioxan (Strom 7) und wiederum in ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd (Strom 8) auf. Dieses Gemisch wurde vor die Pervaporation (PV) zurückgeführt (Strom 4).

Der an Trioxan verarmte Strom (Strom 5) wurde der ersten De-10 stillationskolonne (K1) zugeführt. Der Sumpfstrom aus dieser Destillationskolonne wurde in die Formaldehyd-Aufkonzentrierung weitergeleitet.

Die Mengen und Konzentrationen der verschiedenen Ströme sind in 15 der folgenden Tabelle zusammengestellt.

		Strom 1	Strom 2	Strom 3	Strom 4	Strom 5	Strom 6	Strom 7	Strom 8
	Menge (kg/h)	8000	4850	5892	8826	2742	6084	3150	2934
	Trioxan (Gew%)	40	1	58,1	61,4	9,9	84,6	99,95	68
20	Wasser (Gew%)	40	66	30,6	29,2	65,8	12,7	0,05	26,3
	FA (Gew%)	20	33	11,3	9,5	24,3	2,7	0	5,7

Insgesamt konnten

98,4 Gew.-% Trioxan, bezogen auf 3200 kg eingesetztem Trioxan ~100 Gew.-% Formaldehyd, bezogen auf 1600 kg eingesetztem Formaldehyd

30 zurückgewonnen werden.

35

25

40

WO 99/05137 PCT/EP98/04094 5

Patentansprüche

- Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen
 Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.
 - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pervaporation bei einer Temperatur von 70 bis 120°C durchführt.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pervaporation bei einem Druck von 1 bis 3 bar auf der Retentatseite und 10 bis 150 mbar auf der Permeatseite durchführt.

20

- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pervaporation mit einer Membran aus Polydimethylsiloxan oder aus einem Polyetheramidblockcopolymer durchführt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd nach der Rektifikation in die Pervaporation zurückführt.

30

35

45

40 Zeichn.

1/1

FIG. 1

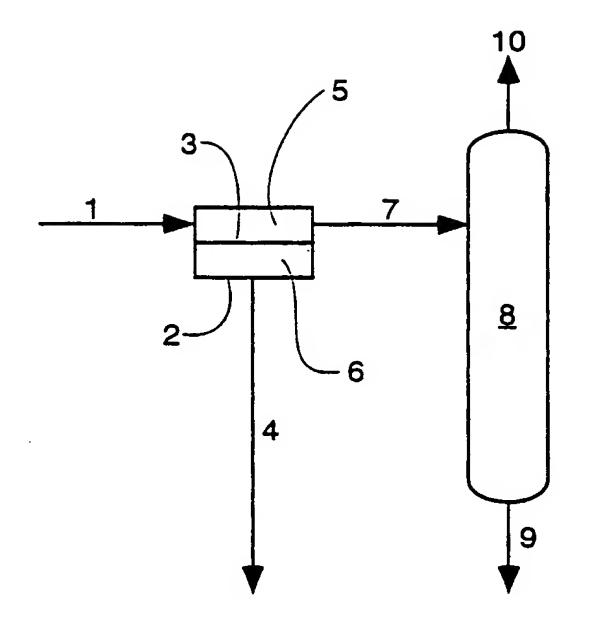
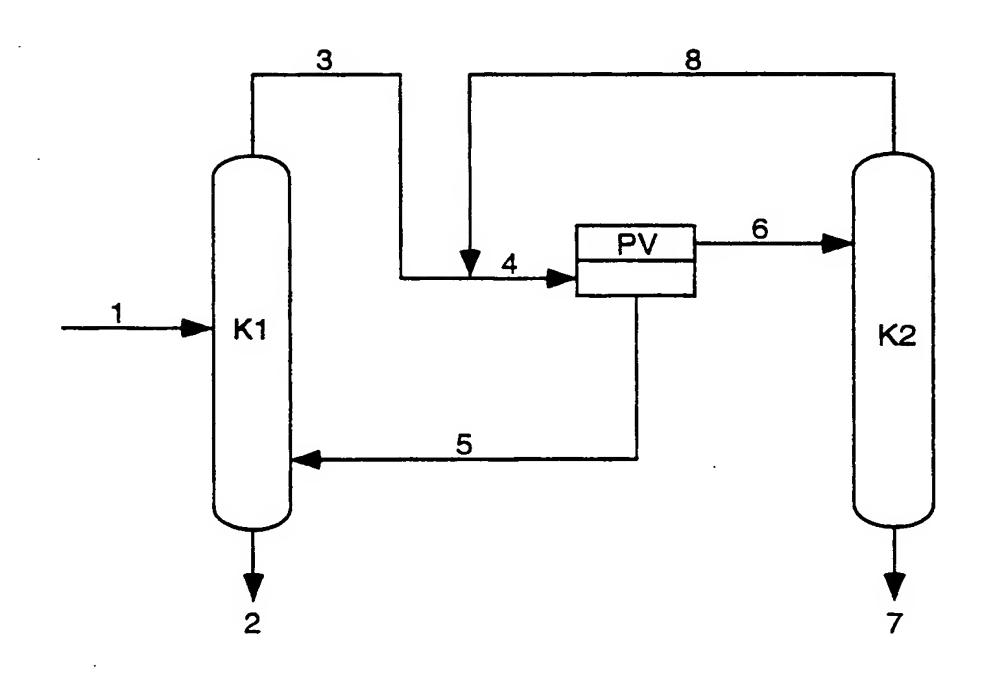


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II .etional Application No PCT/EP 98/04094

A. CLASS IPC 6	CO7D323/06 ·		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national classification	etion and IPC	
	S SEARCHED		
Minimum of IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification CO7D	on symbols)	
Document	ation searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields sea	arched .
Electronic	data base consulted during the international search (name of data ba	se and. where practical, search terms used)	•
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 596 381 A (HOECHST) 11 May 1 cited in the application see the whole document	1994	1-5
Α	US 5 061 349 A (KÜPPENBENDER ET. 29 October 1991 see claims; examples	AL.)	1-5
A	DATABASE WPI Week 9515 Derwent Publications Ltd., Londor AN 95110626 XP002083063 & JP 07 033762 A (ASHAI KASEI KOG, 2 March 1995 see abstract		1-5
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	n annex.
"A" docume consider filing of the citation of the country of the citation of c	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) sent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filling date but han the priority date claimed	"T" later document published after the inter or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an invo	the application but sory underlying the laimed invention be considered to cument is taken alone laimed invention rentive step when the re other such docust to a person skilled lamily
	November 1998	17/11/1998	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Helps, I	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ational Application No . . . PCT/EP 98/04094

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 596381	Α	11-05-1994	JP 6199830 A SG 49998 A US 5523419 A	19-07-1994 15-06-1998 04-06-1996
US 5061349	Α	29-10-1991	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir ationales Aktenzeichen PCT/EP 98/04094

			
A. KLASS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D323/06 -		
Nach der I	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
B. RECHI	ERCHIERTE GEBIETE		
Recherchic IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO7D	ole)	
Recherchi	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	lallen
Während	der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete S	zuchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 596 381 A (HOECHST) 11. Mai in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1994	1-5
A	US 5 061 349 A (KÜPPENBENDER ET. 29. Oktober 1991 siehe Ansprüche; Beispiele	AL.)	1-5
A	DATABASE WPI Week 9515 Derwent Publications Ltd., Londor AN 95110626 XP002083063 & JP 07 033762 A (ASHAI KASEI KOO, 2. März 1995 siehe Zusammenfassung		1-5
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Inehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber "E" älteres Anme "L" Veröffe schei ande soll o ausgr "O" Veröff eine "P" Veröffe	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer inen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden icher die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie seführt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeukann allein aufgrund dieser Veröffentlichung erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeukann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden tung; die beanspruchte Erlindung chtet werden tung; die beanspruchte Erlindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 3 Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	
	3. November 1998	17/11/1998	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tol. (+31-70) 340-2040, Tv. 31 651 epo pl	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Helps, I	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

li ationales Aktenzeichen ' · · · · · · PCT/EP 98/04094

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 596381	Α	11-05-1994	JP 6199830 A SG 49998 A US 5523419 A	15-06-1998
US 5061349	Α	29-10-1991	KEINE	